

- [1] В. Е. З у е в. Распространение видимых и ИК волн в атмосфере. Изд. «Советское радио», М., 1970.
- [2] В. М. А р у т ю н я н, Е. Г. К а н е ц я н, В. О. Ч а л т ы к я н. Поляризационные эффекты при прохождении излучения через резонансную среду. Препринт инст. физич. исследований АН АССР, Ереван, 1971 г.

Поступило в Редакцию 2 февраля 1972 г.

УДК 535.34 : 547.97 + 621.373 : 535

## СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ЦИАНИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

М. Д. Галанин и З. А. Чижикова

Измерение «возбужденного» поглощения, т. е. поглощения, возникающего у молекул в возбужденном состоянии, представляет новую быстро развивающуюся область спектроскопии. Если до создания лазеров могло исследоваться в основном поглощение с метастабильного уровня, например, триплет-триплетное поглощение органических молекул, то лазеры дали возможность создавать достаточную населенность и на синглетном возбужденном уровне и наблюдать возбужденное синглет-синглетное поглощение [1-3].

В связи с отличием правил отбора для переходов с возбужденного уровня по сравнению с правилами отбора для переходов с основного уровня, спектры возбужденного поглощения могут дать новую информацию о системе энергетических уровней молекулы.

В настоящей работе мы измерили спектры возбужденного синглет-синглетного поглощения растворов фталоцианина ванадия и криптоцианина, применяемых в качестве просветляющихся фильтров. В связи с их назначением эти растворы имеют малое возбужденное поглощение на рабочей частоте лазера, что обеспечивает их хорошее просветление. Однако в других частях спектра в области малого поглощения в обычном спектре наблюдается заметное увеличение поглощения при возбуждении.

Для измерения возбужденного поглощения нами использовалась методика двухфотонной спектроскопии [4]. Возбуждение растворов производилось рубиновым лазером с мощностью около 20 Мвт/см<sup>2</sup>. Второй («зондирующий») источник (ксеноновая импульсная лампа) был синхронизован с лазерным импульсом. При этом длительность лазерного импульса (10-30 нсек.) значительно меньше, чем длительность импульса зондирующего источника (20 мсек.). Поглощение или просветление раствора под действием лазерного возбуждения проявляется в виде провала или выброса на импульсе зондирующего источника во время действия лазерного импульса. Для снятия спектра свет от зондирующего источника после прохождения через кювету с раствором направляется в монохроматор, у выходной щели которого стоит фотоумножитель.

Пусть  $k_0(\nu)$  и  $k(\nu)$  — показатели поглощения невозбужденного и возбужденного растворов. Тогда

$$k_0(\nu) = \sigma_1(\nu) n_0, \quad k(\nu) = \sigma_1(\nu) n_1 + \sigma_2(\nu) n_2, \quad (1)$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — эффективные сечения поглощения с основного и с возбужденного уровней,  $n_1$  и  $n_2$  — соответствующие заселенности. Предполагается, что  $n_1 + n_2 = n_0$ , где  $n_0$  — число молекул в единице объема, т. е. рассматривается двухуровневая схема и считается, что можно пренебречь населенностью триплетного уровня.

Наблюдаемый эффект изменения поглощения при возбуждении является разностным

$$\Delta k = k - k_0 = (\sigma_2 - \sigma_1) n_2. \quad (2)$$

Таким образом, знак эффекта зависит от того больше или меньше  $\sigma_2$ , чем  $\sigma_1$ , на данной частоте.

На рис. 1 приведены результаты, полученные для раствора фталоцианина ванадия в толуоле. На рис. 1 приведен обычный спектр  $\sigma_1(\nu)$  и наблюдаемый эффект изменения пропускания  $\Delta I/I$ . При  $\Delta I/I \ll 1$  эту величину можно считать пропорциональной  $\Delta k$ . Как видно,  $\Delta k$  изменяет знак около 26 000 см<sup>-1</sup>. Очевидно, что  $\Delta k < 0$  также в области основного максимума поглощения, где этот раствор работает, как просветляющийся фильтр. В промежуточной области спектра наблюдается максимум возбужденного поглощения.

В случае раствора криптоцианина мы попытались определить из экспериментальных значений  $\Delta k$  эффективное сечение  $\sigma_2$ . Для этого необходимо знать населенность воз-

будженного уровня  $n_2$ . При этом следует учесть, что  $n_2$  уменьшается по мере прохождения возбуждающего света через кювету. Соответствующая теория применительно к насыщению триплетного уровня была дана Свешниковым [5].

В нашем случае можно считать, что для возбуждающего света  $\sigma_2=0$ . Если  $x$  — глубина проникновения возбуждающего света и  $I(x)$  — его интенсивность, то можно ввести безразмерные величины  $z=\sigma_1 n_0 x$  и  $E=\sigma_1 \tau I$ , где  $\tau$  — время жизни на возбу-

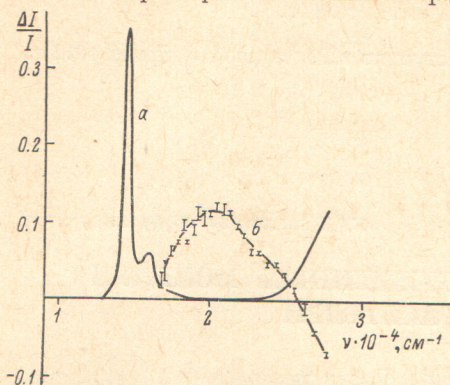


Рис. 1. Спектр обычного поглощения (а) и спектр изменения пропускания  $\Delta I/I$  (б) раствора фталоцианина ванадия в толуоле.

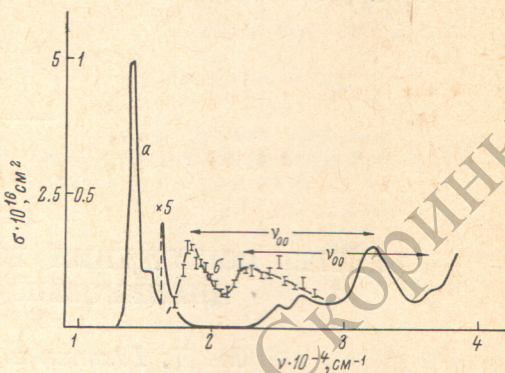


Рис. 2. Спектр обычного поглощения (а) и спектр поглощения из возбужденного состояния (б) раствора криптоцианина в спирте.

Первая часть кривой (а) увеличена в 5 раз и ее масштаб совпадает с масштабом кривой (б).

жденном уровне. В этих переменных уменьшение интенсивности и зависимость  $n_2$  от глубины проникновения выражаются следующими формулами:

$$z = E_0 - E + \ln \frac{E_0}{E}, \quad n_2 = \frac{E}{1 + E} n_0. \quad (3)$$

Для нашего раствора пропускание возбуждающего света при слабом возбуждении составляло 0.1, при сильном около 0.5. Расчет по формулам (3) дает для средней по слою населенности  $n_2 \approx 0.58 n_0$ .

На рис. 2 показан спектр  $\sigma_2(\nu)$ , вычисленный по формуле (2) из экспериментальных данных с этим значением  $n_2$ . Максимум возбужденного поглощения около  $18\ 200\ \text{см}^{-1}$  как по величине, так и по положению можно сопоставить с максимумом обычного спектра около  $32\ 200\ \text{см}^{-1}$ . Разность, равная  $14\ 000\ \text{см}^{-1}$ , хорошо соответствует частоте первого электронного перехода в криптоцианине [6]. Второй максимум, менее отчетливо видный в спектре возбужденного поглощения, в обычном спектре проявляется только в виде небольшого плеча. Это показывает, что в данном случае вероятности переходов с основного и возбужденного уровня, по-видимому, различны.

#### Литература

- [1] J. R. Novacek, M. W. Windsor. Proc. Roy. Soc., A308, 95, 1968.
- [2] Г. А. Абакумов, А. П. Симонов, А. А. Трушанов, Д. Н. Шигорин. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 1292, 1970.
- [3] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. Изв. АН СССР, сер. физ., 34, 941, 1972.
- [4] М. Д. Галанин, З. А. Чижикова. Изв. АН СССР, сер. физ., 32, 1310, 1968.
- [5] Б. Я. Свешников. ДАН СССР, 51, 675, 1946.
- [6] А. М. Бонч-Бруевич, Н. Н. Зацепина, Т. К. Разумова, Г. М. Рубанова, И. Ф. Тупицын, В. Н. Шувалова. Опт. и спектр., 28, 100, 1970.

Поступило в Редакцию 2 февраля 1972 г.

УДК 533.9.01

## К ТЕОРИИ УШИРЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ЭЛЕКТРОНАМИ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

Э. А. Асмарян и Ю. Л. Климонтович

В работе [1] нами была вычислена ширина спектральных линий излучения атомов в частично ионизованной плазме, обусловленная взаимодействием излучающего атома с электронами, подчиняющимися неравновесному распределению по импульсам, при учете только резонансного перехода  $n \rightarrow m$ .

В настоящем сообщении рассматривается та же задача и вычисляется ширина линии перехода  $n \rightarrow m$  с учетом всевозможных переходов с уровней  $n$  и  $m$ . Соответственно